

水中の重金属イオンを光応答で吸着するフォトクロミック高分子とその応用

鈴木 隆之*・毛塚 昌道**

Photochromic Polymers as a Photo-Responsive Adsorbent of Heavy Metal Ions in Water and Their Application

Takayuki SUZUKI* and Masamichi KEZUKA**

We report our recent work about photo-responsive metal adsorption in water with our synthetic copolymer, poly(*N*-isopropyl acrylamide-*co*-spiropyran acrylate). The copolymer also exhibits thermo-sensitive phase transition at 29°C as a lower critical solution temperature (LCST), that is, the copolymer is shrunk and swollen repeatedly above and below the LCST, respectively. Both photo- and thermo-reversible characteristics of the copolymer will make it possible to use the copolymer for practical sensing and adsorption of metal ions in contaminated water. We have presented a trial model, “C&R checker” (“C” and “R” denote catching and releasing metal ions, respectively), for practical use. The model harmonizes several merits of organic and inorganic materials.

Key words: photochromism, spiropyran, metal ion, adsorbent, phase transition

鉛、カドミウム、亜鉛などの重金属イオンを水中から簡便操作でかつ安全、低コストで回収する技術が切望されている。沈殿法、電解法、キレート樹脂やイオン交換樹脂などを用いる金属捕捉法などの現行法が利用されているが、いずれも大規模な設備や安全性の課題に加え、コスト高である¹⁾。

本号の特集で取り上げられているフォトクロミック材料は光応答で可逆的な色調変化を示すため、光メモリーや光学素子、調光材料などの応用研究が従来より進められているが、最近にはさらにさまざまな応用先が報告されている^{2,3)}。ここでは、筆者らが提案するフォトクロミック材料の応用として、水中の有害な重金属イオンの吸着回収やセンシングを簡便かつ安全操作で実現できる材料としての高分子スピロピランについて紹介したい。

スピロピランの光異性化に関する多くの研究は、そのほとんどが有機溶媒中や高分子固相中での挙動を報告するものであったが⁴⁻⁷⁾、最近、筆者らは親水性の高分子スピロピランを合成し、極性溶媒中における種々の重金属イオンの光可逆的な吸脱着について報告してきた^{8,9)}。さらに、有機溶媒をいっさい含まない水中においても、同様な操作

で重金属イオンを回収できることを実証した¹⁰⁾。図1に、スピロピランにおける光可逆的な金属イオンとの錯形成例を示す。

双性イオンの開環体は金属イオンと錯形成できるが、閉環体は錯形成能がないため、光可逆的に金属イオンを吸脱着できる。しかしながら、この光可逆性はスピロピラン周辺の環境に左右され、他分子との結合あるいは相互作用、さらに溶媒や相の違いなどにきわめて敏感で多様である¹¹⁾。特に、水中におけるスピロピランの異性化は有機溶媒中の挙動と大きく異なる。ほとんどの有機溶媒と比べものにならないほど大きな水の極性はスピロピラン開環体(双性イオン)を熱的に強く安定化させるため、有機溶媒中では錯形成した開環体から閉環体に難く光異性化できたスピロピランが、水中ではできなくなるかあるいは低効率なことが多い⁹⁾。よって、水中で光可逆的に金属イオンと錯形成するような別設計のスピロピランを用意してはならない。本稿で紹介する高分子スピロピランは、ピラン環にアクリレート基をもつスピロピランとアクリルアミド基からなる共重合体で、スピロピラン部における開環体の閉環体に対する相対的な熱的安定性は6'-ニトロスピロ

* 東京電機大学工学部環境化学科 (〒101-8457 東京都千代田区神田錦町 2-2) E-mail: suzutaka@cck.dendai.ac.jp

** 日本板硝子(株)GF事業本部開発企画部 (〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-1-1)

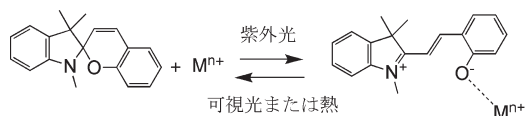


図1 スピロピランの金属イオンとの光可逆的錯形成。

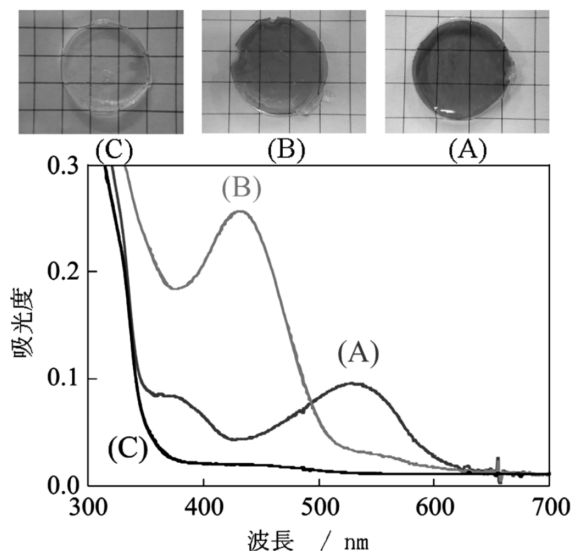


図2 水中における高分子スピロピランの紫外可視吸収スペクトル。(A) 暗所下平衡状態、(B) Aに鉛(II)イオンを添加後の暗所下平衡状態、(C) Bに可視光照射後。(巻頭カラー口絵参照)

ピランの場合よりも小さい。

1. 高分子スピロピランの水中における光可逆的異性化

中性域の水中に暗所でこの高分子スピロピランを静置すると、535 nmに極大吸収をもつ吸収帯が出現し赤色を呈する(図2, スペクトルA)。これに可視光を照射すると瞬時にこの吸収帯は消失し、暗所下で再びスペクトルAに戻る¹⁰⁾。これより、スピロピラン部の開環体が水中暗所下において安定に存在し、可視光照射による光異性化の可逆性が確認できた。次に、ここに過塩素酸鉛(II)を加えると、極大吸収波長を423 nmにもつスペクトルBへと変化する。この状態の高分子スピロピランは黄色みを帯びており、鉛(II)イオンの錯形成を視覚認識できる。可視光照射すると、前述と同様に透明になりスペクトルCに変化した。すべてが閉環体に構造変化しているため、錯形成していた鉛(II)イオンは強制的に脱離し、吸着した金属イオンの光照射による回収が可能であることを示唆している。

2. 高分子スピロピランの相転移

この共重合体における他方のコモノマーは感温性で、常用温度帯域で相転移を示す*N*-イソプロピルアクリルアミドである(ホモポリマーの相転移温度は32°C)。スピロピ

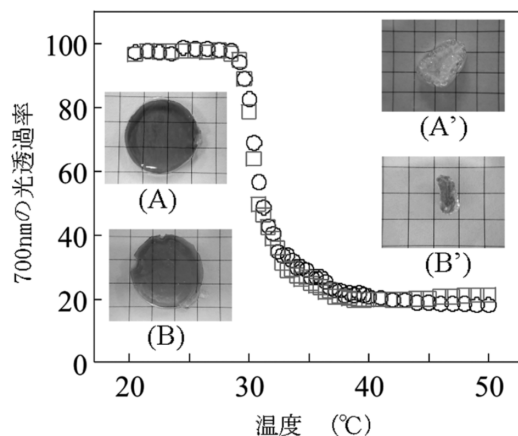


図3 温度変化による高分子スピロピランゲルの相転移変化。<29°C (A, B), >29°C (A', B')。○) 高分子スピロピラン, AとA'。□) 高分子スピロピラン+Pb(II) (スピロピラン部位と等モル), BとB'。なお、本図のAとBは図2のAとBと同じ状態。(巻頭カラー口絵参照)

ラン部位で吸着した金属イオンを可視光照射で脱離し、高分子の外へ効率よく放出するのに、*N*-イソプロピルアクリルアミド部位による高分子全体の収縮が効力を発揮する。*N*-イソプロピルアクリルアミド部位とスピロピラン部位の組成比が98:2 (mol%/mol%)の共重合体で29°Cの相転移温度を示した。これより高温側で収縮し、低温側で膨潤した(図3)。おもしろいことに、高分子スピロピランの収縮状態では無色になった。鉛(II)イオンと錯形成すると黄色を保持しているのと対照的である。これは、鉛(II)イオンと錯形成したスピロピラン開環体のほうが単独の開環体よりも熱的に安定なことを示している。さらに、単独の開環体は周辺に水が十分存在していれば安定化されるが、相転移温度よりも高温側では脱水和で高分子内に水が乏しくなるため、十分な熱的安定性がなくなり閉環体側へ平衡がシフトしたと考えられる。一方、これらの結果は、吸着した重金属を高分子スピロピランを収縮させてコンパクトに取り出すことの可能性も暗示している。

3. 試作品「C&R チェッカー」について

N-イソプロピルアクリルアミドのホモポリマーによる収縮は、表面に緻密なスキン層が形成され一般に遅い。この高分子スピロピランも*N*-イソプロピルアクリルアミド部位がほとんどであるため、同様の課題を抱えている。いったんスピロピラン部位で吸着した金属イオンを光照射で脱離し回収しようとしても、高分子の収縮時に形成されるスキン層によって高分子内に多くの金属イオンが滞留してしまうことになる。

筆者らは、微細なガラスファイバーからなる不織布にこの高分子スピロピランの高分子鎖をからませて作製した

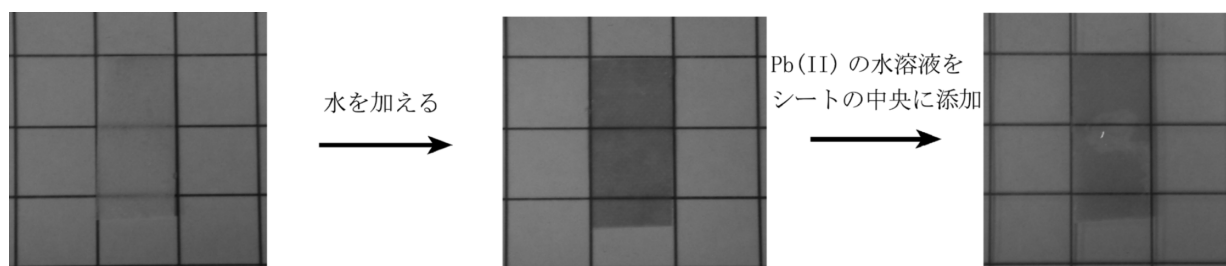


図4 C&R チェッカーの水中における色変化. 左から順に乾燥状態, 水中暗所下, Pb(II) イオンをシートの中央に添加後.
(巻頭カラー口絵参照)

「C&R チェッカー」(“C” は catch, “R” は release の意) を試作した(図4). ガラスファイバーによる力学的強度は有機物よりも高く, 相転移温度を境に温度を変化させても, 材料全体としてもはや膨潤-収縮挙動を示さない. 不織布内の高分子スピロピランが収縮する際に *N*-イソプロピルアクリルアミド部位によるスキン層形成に影響を与えているらしく, 吸着していた金属イオンの高分子外への拡散が速い. また, ガラスの透明性と照射光のガラス表面での散乱が, 不織布内部の高分子スピロピランに高効率の照射効果を与えているようである. 色調変化は不織布がない高分子スピロピランの場合と変わらない. 単なる光応答性の金属イオン吸着材料ではなく, 色調変化を利用したセンシング材料としての方向性も考えられる.

文 献

- 1) 水処理管理便覧編集委員会編: 水処理管理便覧 (丸善, 1998).
- 2) M. Irie: “Diarylethenes for memories and switches,” *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1685-1716.
- 3) J. C. Crano, C. N. Welch, B. VanGemert, D. Knowles and B. Anderson: “Photochromic organic compounds in polymer matrices,” *Photochemistry and Polymeric Systems*, eds. J. M. Kelly, C. B. McArdle and M. J. de F. Maunder (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993) pp. 179-193.
- 4) J. Filley, M. A. Ibrahim, M. R. Nimlos, A. S. Watt and D. M. Blake: “Magnesium and calcium chelation by a bis-spiropyran,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **117** (1998) 193-198.
- 5) M. Inouye, K. Akamatsu and H. Nakazumi: “New crown spirobenzopyrans as light- and ion-responsive dual-mode signal transducers,” *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 9160-9165.
- 6) K. Kimura, T. Yamashita and M. Yokoyama: “Syntheses, cation complexation, isomerization, and photochemical cation-binding control of spirobenzopyrans carrying a monoazacrown moiety at the 8-position,” *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1992) 613-619.
- 7) T. Tamaki and K. Ichimura: “Photochromic chelating spironaphthoxazines,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989** (1989) 1477-1478.
- 8) 鈴木隆之: “有機フォトクロミック化合物を用いた金属イオン吸脱着の光制御”, *表面技術*, **53** (2002) 659-663.
- 9) T. Suzuki, Y. Kawata, S. Kahata and T. Kato: “Photo-reversible Pb²⁺-complexation of insoluble poly(spiropyran methacrylate-co-perfluorohydroxy methacrylate) in polar solvents,” *Chem. Commun.*, **2003** (2003) 2004-2005.
- 10) T. Suzuki, T. Kato and H. Shinozaki: “Photo-reversible Pb²⁺-complexation of thermosensitive poly(N-isopropyl acrylamide-co-spiropyran acrylate) in water,” *Chem. Commun.*, **2004** (2004) 2036-2037.
- 11) T. Suzuki, N. Oda, T. Tanaka and H. Shinozaki: “Reversible photo-switching interaction between spiroopyrans and polymer pyridine residues in a solid polymer membrane,” *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) 1803-1807.

(2007年6月13日受理)